

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-266742

(43) 公開日 平成4年(1992)9月22日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 6 1 B 5/0408				
C 0 9 J 9/02	J A T	6770-4 J		
11/00	J B C	6770-4 J		
133/06	J D D	7242-4 J		
		8826-4 C		
			A 6 1 B 5/04	3 0 0 Y
審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 5 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平3-27222

(22) 出願日 平成3年(1991)2月21日

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者 米戸 邦夫

大阪府高槻市真上町6丁目11番1-410号

(72) 発明者 岡本 隆介

大阪府三島郡島本町百山2番2号

(54) 【発明の名称】 医療用導電性粘着剤

(57) 【要約】

【目的】 優れた導電性、粘着性及び耐湿性を有し、皮膚に対する刺激がなく安価に提供し得る医療用導電性粘着剤を得る。

【構成】 ビニルピロリドン (共) 重合体と (メタ) アクリル酸 (塩) - (メタ) アクリル酸アルキルエステル共重合体を除く (メタ) アクリル酸共重合体とのブレンドポリマー、電解質及び軟化剤を含有する医療用導電性粘着剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ビニルピロリドン（共）重合体と、（メタ）アクリル酸（塩）－（メタ）アクリル酸アルキルエステル共重合体を除く（メタ）アクリル酸共重合体とのブレンドポリマー、電解質及び軟化剤を含有する医療用導電性粘着剤。

【請求項2】 ビニルピロリドン（共）重合体と、（メタ）アクリル酸（塩）－（メタ）アクリル酸アルキルエステル共重合体を除く（メタ）アクリル酸共重合体とのブレンドポリマー、電解質、軟化剤及び弱塩基性有機カルボン酸塩を含有する医療用導電性粘着剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、導電性、粘着性、凝集性及び耐湿性に優れ、皮膚刺激のない医療用導電性粘着剤に関する。

【0002】

【従来の技術】 心電図、筋電図、脳波計、低周波治療器、手術用電気メス等の医療用電気機器を使用する場合には、生体に信号用電極やアース用電極を接触させ、生体の所定の場所とこれらの機器とを電気的に接続したり生体を接地することが行われている。このような生体と電極との媒介体として、以下のように様々な組成の導電性粘着剤が提案されている。①特開昭52-95895号公報に開示されている導電性粘着剤は、 α 、 β -オレフィン性不飽和カルボン酸と末端が第4級アンモニウム基である1価もしくは多価アルコールとのエステルを含むポリマーと、多価アルコールとを含有する。②特開昭56-36939号公報に開示されている導電性粘着剤は、（メタ）アクリル酸、マレイン酸等の有機カルボン酸の塩（アルカリ金属塩、アミン塩等）を5モル%以上の割合で含むポリマーと、多価アルコールとを含有する。③特開昭56-36940号公報に開示されている導電性粘着剤は、ポリアクリル酸、ポリビニルアルコール等の非イオン性親水性ポリマーと、グリセリン等の水溶性軟化剤とを含有する。④特開昭63-92638号公報に開示されている導電性粘着剤は、（A）分子内に（無水）マレイン酸及び／またはマレイン酸塩及び／またはマレイン酸部分エステルを有するポリマーと、（B）グリセリン等の多価アルコールと、（C）エチレングリコールジグリシジルエーテル等の多官能エポキシ化合物と、（D）NaCl等の低分子電解質と、（E）NaOH、トリエタノールアミン等の中和剤及び水を含む。しかし、上記4例を含め先行技術による導電性粘着剤は、いずれも内部凝集力が不十分で、かつ粘着性も不十分である。従って、生体と粘着剤とを強固に接着することができず、かつ着脱の際に、粘着剤の残留分が残るという欠点を有する。さらに、いずれの導電性粘着剤も、耐湿性に乏しく、例えば、高湿度下で使用すると、粘着性が低下して短時間のうちに剥がれ落ちるか、

あるいは粘着剤の流動性が過剰になり電極と皮膚との間の接触不良を起こすという欠点を有する。また、特開昭63-92683号公報に開示された導電性粘着剤のように粘着剤中に水を含有させる必要がある場合には、電極の使用中有あるいは保存中に水の蒸発により導電性及び粘着性の変化をきたし、電気的な性能に影響を与えると、この欠点を有すると共に、水の蒸発を防止するための特殊な包装を必要とするため高価となる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記従来の導電性粘着剤の欠点を解決するものであり、その目的とするところは、各種医療用電気機器等に使用され得る、優れた導電性、粘着性及び耐湿性を有し、かつ皮膚に対する刺激がなく、さらに安価に提供し得る導電性粘着剤を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明の導電性粘着剤は、ビニルピロリドン（共）重合体と、（メタ）アクリル酸（塩）－（メタ）アクリル酸アルキルエステル共重合体を除く（メタ）アクリル酸共重合体とのブレンドポリマー、電解質及び軟化剤を主成分として含有し、そのことにより上記目的が達成される。すなわち、ビニルピロリドン（共）重合体、電解質及び軟化剤からなる粘着剤（粘着剤成分I）は皮膚への刺激がなく、しかも導電性は良好であるが、耐湿性に劣り、内部凝集力が弱いため着脱の際に支障をきたし、医療用導電性粘着剤としては好ましくない。この粘着剤成分Iに、（メタ）アクリル酸（塩）－（メタ）アクリル酸アルキルエステル共重合体を除く（メタ）アクリル酸共重合体をブレンドすることにより、粘着剤成分I本来の優れた特性、すなわち皮膚への無刺激性と良好な導電性を保有したまま、耐湿性及び内部凝集力が高められることを見いだし、本願の第1発明に到達した。

【0005】 また、上記第1発明のブレンドポリマー、電解質及び軟化剤を含む粘着剤に弱塩基性有機カルボン酸塩を添加することにより、さらに耐湿性及び内部凝集力が高められることを見いだし、本願の第2発明に到達した。上記ビニルピロリドン（共）重合体としては、例えば、ビニルピロリドンホモポリマー、あるいは、ビニルピロリドンと（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸メチルエステル、（メタ）アクリル酸エチルエステル、無水マレイン酸、ビニルアルコール、酢酸ビニル等の1種または2種以上との共重合体が挙げられる。このようなビニルピロリドン（共）重合体は、水及び／もしくはアルコールに可溶である必要があり、また、軟化剤を添加することによって、内部凝集力は弱くとも粘着性は有している必要がある。また、共重合体中のビニルピロリドン含有率は、粘着剤成分Iとしての優れた特性、すなわち、良好な皮膚への貼付性及び皮膚への無刺激性を保有するために、及び、（メタ）アクリル酸（塩）－

(メタ) アクリル酸アルキルエステル共重合体を除く (メタ) アクリル酸共重合体をブレンドすることによって内部凝集力及び耐湿性を高めるために70モル%以上、好ましくは90モル%以上がよい。

【0006】上記 (メタ) アクリル酸 (塩) - (メタ) アクリル酸アルキルエステル共重合体を除く (メタ) アクリル酸共重合体としては、例えば、アクリル酸、メタアクリル酸等の (メタ) アクリル酸の1種または2種以上と、ビニルアルコール、酢酸ビニル、ビニルピロリドン、無水マレイン酸、(メタ) アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ) アクリル酸塩化トリメチルアンモニウムエチル等の分子中にフリーのカルボン酸を有さないモノマーの1種または2種以上との共重合体が挙げられる。上記特定の (メタ) アクリル酸共重合体は、(メタ) アクリル酸を5モル%~90モル%含有する共重合体である。該 (メタ) アクリル酸の含有量が、5モル%未満であると粘着剤の内部凝集力及び耐湿性を高める効果が得られず、90モル%を超えると配合液がゲル化して均一な粘着剤が得にくくなることから、5モル%~90モル%が好適な範囲であり、さらには20モル%~80モル%がより好適である。該共重合体の添加により本発明の粘着剤の内部凝集力及び耐水性が顕著に高められる理由は詳しくはわからないが、該共重合体中のカルボン酸と、ビニルピロリドン (共) 重合体のピロリドン環とが予想外の相互作用をすることによると考えられる。従って、該共重合体の添加により望ましい添加効果を得るために、該共重合体は軟化剤の添加により粘着性を発現する必要はないが、ビニルピロリドン (共) 重合体と該共重合体が相互作用するためには、配合溶液中で双方が相溶している必要があり、性状として、pH4以上の水及び/もしくはアルコールに可溶であることが好ましい。また、必要に応じて該共重合体に1価あるいは2価の金属塩を添加して、中和等を行った共重合体塩を用いることも可能である。また、上記ブレンドポリマーにおける上記 (メタ) アクリル酸 (塩) - (メタ) アクリル酸アルキルエステル共重合体を除く (メタ) アクリル酸共重合体の含有量は、1重量%未満では耐湿性及び内部凝集力を高める効果が得られず、30重量%を超えるとポリビニルピロリドン (共) 重合体の上記した本来の優れた特性を失うことから、1重量%~30重量%の範囲が好適であり、さらには5重量%~25重量%がより好適である。

【0007】上記弱塩基性有機カルボン酸塩としては、例えば、酢酸、ステアリン酸、フマル酸、マレイン酸、クエン酸、フタル酸、ポリアクリル酸のナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩等が挙げられる。これらの性状として、1%水溶液のpHが7~9の範囲が好適である。上記ブレンドポリマー100重量部に対する添加量は、0.1重量部~20重量部、好ましくは1重量部~10重量部であり、0.1重量部未満では添加効果が発

現し難く、20重量部を超えると粘着剤中で過飽和状態となり結晶析出等が起こり易くなる。上記軟化剤は、上記ブレンドポリマーを軟化させるために配合されているが、同時に電解質を可溶化する性質を有していればより好ましく、例えば多価アルコール、多価アルコール誘導体等の高沸点の化合物が好適に用いられる。具体的には、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン等が挙げられる。ブレンドポリマー100重量部に対する添加量は、20重量部~500重量部、好ましくは50重量部~300重量部であり、20重量部未満では軟化効果が十分ではなく、500重量部を超えるとブリードアウトし易くなる。電解質は、他の成分すなわちビニルピロリドン (共) 重合体、(メタ) アクリル酸共重合体、及び軟化剤等の導電性が低いため、粘着剤に導電性を付与する目的で添加するものであり、粘着剤中の移動度が高い程導電性を高めることができる。電解質としては、例えば、NaCl、KCl、CaCl₂等の無機塩が好適である。ブレンドポリマー100重量部に対する添加量は、0.1重量部~30重量部、好ましくは1重量部~20重量部であり、0.1重量部未満では導電性が発現し難く、30重量部を超えると粘着剤中で過飽和状態となり結晶析出等が起こり易くなる。なお、本発明の粘着剤には、必要に応じて、薬効成分や添加剤 (例えば、殺菌剤、香料、着色剤等) 等が含まれてもよい。

【0008】

【作用】本発明では、ビニルピロリドン (共) 重合体、電解質及び軟化剤からなる粘着剤成分により皮膚への刺激性が少なくされており、かつ良好な導電性が得られる。他方、上記粘着剤成分の短所、すなわち耐湿性が十分でないこと、並びに凝集力が弱いため着脱の際に支障をきたすことがあることについては、上記粘着剤成分に (メタ) アクリル酸 (塩) - (メタ) アクリル酸アルキルエステル共重合体を除く (メタ) アクリル酸共重合体がブレンドされているために解消される。従って、皮膚への無刺激性及び良好な導電性と、優れた耐湿性及び高内部凝集力が実現された医療用導電性粘着剤が得られる。

【0009】

【実施例の説明】本発明を実施例及び比較例を挙げることにより、より具体的に説明する。

実施例1

(A) 粘着剤溶液の調製；ビニルピロリドンホモポリマー (BASF製、Kollidon 90) 90重量部をメタノール200重量部に均一に溶解して溶液Iを得る。クエン酸3Naを2重量部、NaClを1重量部秤量し、日局精製水10重量部に溶解して溶液IIを得る。メタアクリル酸80重量部、ビニルピロリドン20重量部を、溶媒としてエタノールを使用して、重合触媒としてラウロイ

ルパーオキシド0.5重量部を加えて、60℃で重合を行い、重量平均分子量 9.0×10^4 、固形分30%のメタアクリル酸-ビニルピロリドン共重合体溶液を得た(溶液III)。以上の溶液Iの全て、溶液IIの全て、及び溶液IIIを33.3重量部とグリセリン(日本油脂製、日局規格)250重量部とを均一に混合して、無色透明な粘着剤溶液を得た。

【0010】(B)粘着シートの作成及び粘着力の性能評価; (A)項で得られた粘着剤溶液を厚さ32 μ mのポリエチレンテレフタレート(PET)/エチレンビニルアセテート共重合体(EVA)ラミネートフィルム上に、その乾燥後の厚さが1mmとなるように流延し乾燥させて粘着剤シートを得た。これを4cm \times 4cmの大きさに切断し、皮膚表面に8時間貼付しておいたが、日常生活の運動により粘着シートが剥がれることはなかった。このシートを剥がすと、粘着剤層は一時的に引き伸ばされながら皮膚表面から剥がれた。剥離時には、適度な粘着力が皮膚に感じられたが、角質層の剥離及び皮膚の炎症は認められなかった。また、剥離後の皮膚表面に粘着剤の一部が残留するという現象も認められなかった。この粘着シートを2.5cm \times 5.0cmに裁断したテープ状のものとして、日本工業規格「粘着テープ・粘着シート(Z0237-1980)」により粘着力代用特性値(保持力)を測定した。その値は、60分以上であり、内部凝集力が十分であることを示した。また、粘着シートを1.5cm \times 20.0cmに裁断したテープ状のものとして、日本工業規格「粘着テープ・粘着シート(Z0237-1980)」により、粘着力代用特性値(180°折り返し剥離法)を測定した。その値は、750g/15mm以上であった。

(C)粘着剤層の導電性評価; (A)項で得られた粘着剤溶液をシリコン剥離紙上に乾燥後の厚さが1mmとなるように流延し、乾燥させた。この粘着剤層を2cm \times 2cmに切断し、10mm \times 10mmの銅箔(60 μ m)2枚で両側から挟みサンドイッチ状の試験片を得た。この試験片を用い2枚の銅箔の間のインピーダンスを1KHz、10mV、接触圧100g/cm²の条件でLCRメーターで測定したところ、その値は267 Ω であった。

【0011】比較例1

(A)粘着剤溶液の調製; クエン酸3Naを用いなかったこと以外は実施例1と同様の操作により、粘着剤溶液を得た。

(B)粘着シートの作成及び粘着力の性能評価; 本比較例(A)項で得られた粘着剤溶液を用い、実施例1(B)項と同様に粘着シートの作成及び粘着力の評価を行った。その結果は、実施例1(B)項と同様であった。但し、粘着力代用特性値(保持力)は、30分以上であり、粘着力代用特性値(180°折り返し剥離法)は、700g/15mm以上であった。

(C)粘着剤層の導電性評価; 本比較例(A)項で得られた粘着剤溶液を用い、実施例1(C)項と同様の方法でインピーダンスを測定した。試験片のインピーダンスは251 Ω であった。

【0012】実施例2

(A)粘着剤溶液の調製; ビニルピロリドン95重量部、メタアクリル酸メチル5重量部を、溶媒としてエタノールを使用して、重合触媒としてラウロイルパーオキシド0.3重量部を加えて、60℃で重合を行い、重量平均分子量 7.5×10^5 、固形分35%のビニルピロリドン-メタアクリル酸メチル共重合体溶液を得た(溶液I)。マレイン酸2Naを2重量部、NaClを1重量部秤量し、日局精製水10重量部に溶解して溶液IIを得た。アクリル酸50重量部、アクリル酸ジメチルアミノエチル50重量部を、溶媒としてエタノールを使用して、重合触媒としてラウロイルパーオキシド0.5重量部を加えて、60℃で重合を行い、重量平均分子量 1.5×10^5 、固形分30%のアクリル酸-アクリル酸ジメチルアミノエチル共重合体溶液を得た(溶液III)。以上の溶液Iを214.3重量部、溶液IIの全て及び溶液IIIを83.3重量部とポリエチレングリコール600(日本油脂製、日局外規格)200重量部とを均一に混合して、無色透明な粘着剤溶液を得た。

(B)粘着シートの作成及び粘着力の性能評価; 本実施例(A)項で得られた粘着剤溶液を用い、実施例1

(B)項と同様に粘着シートの作成及び粘着力の評価を行った。その結果は、実施例1(B)項と同様であった。但し、粘着力代用特性値(保持力)は、60分以上であり、粘着力代用特性値(180°折り返し剥離法)は、740g/15mm以上であった。

(C)粘着剤層の導電性評価; 本実施例(A)項で得られた粘着剤溶液を用い、実施例1(C)項と同様の方法でインピーダンスを測定した。試験片のインピーダンスは286 Ω であった。

【0013】比較例2

(A)粘着剤溶液の調製; マレイン酸2Naを用いなかった以外は、実施例2と同様の操作により、粘着剤溶液を得た。

(B)粘着シートの作成及び粘着力の性能評価; 本比較例(A)項で得られた粘着剤溶液を用い、実施例1(B)項と同様に粘着シートの作成及び粘着力の評価を行った。その結果は、実施例1(B)項と同様であった。但し、粘着力代用特性値(保持力)は、30分以上であり、粘着力代用特性値(180°折り返し剥離法)は、700g/15mm以上であった。

(C)粘着剤層の導電性評価; 本比較例(A)項で得られた粘着剤溶液を用い、実施例1(C)項と同様の方法でインピーダンスを測定した。試験片のインピーダンスは254 Ω であった。

【0014】実施例3

(A) 粘着剤溶液の調製；ビニルピロリドン90重量部、アクリル酸10重量部を、溶媒としてエタノールを使用して、重合触媒としてラウロイルパーオキシド0.5重量部を加えて、60℃で重合を行い、重量平均分子量 4.0×10^5 、固形分35%の粘着剤溶液を得た（溶液I）。KCIを10重量部秤量し、日局精製水50重量部に溶解し、溶液IIを得た。以上の溶液Iを271.4重量部、溶液IIの全て及び実施例2で得られたアクリル酸-アクリル酸ジメチルアミノエチル共重合体溶液（溶液III）16.7重量部とポリエチレングリコール600（和光純薬製、特級）100重量部とを均一に混合して、無色透明な粘着剤溶液を得た。

(B) 粘着シートの作成及び粘着力の性能評価；本実施例(A)項で得られた粘着剤溶液を用い、実施例1(B)項と同様に粘着シートの作成及び粘着力の評価を行った。その結果は、実施例1(B)項と同様であった。但し、粘着力代用特性値（保持力）は、50分以上であり、粘着力代用特性値（180°折り返し剥離法）は、840g/15mm以上であった。

(C) 粘着剤層の導電性評価；本実施例(A)項で得られた粘着剤溶液を用い、実施例1(C)項と同様の方法でインピーダンスを測定した。試験片のインピーダンスは283Ωであった。

【0015】

【発明の効果】本発明によれば、ビニルピロリドン（共）重合体に対して（メタ）アクリル酸（塩）-（メタ）アクリル酸アルキルエステル共重合体を除く（メタ）アクリル酸共重合体を配合したブレンドポリマー、

電解質及び軟化剤を含有させているため、上記のように優れた導電性と粘着性とを有する導電性粘着剤が得られる。従って、この導電性粘着剤を用いた皮膚電極は、皮膚表面へ簡単に貼付することができ、固定用の補助手段を必要としない。また、本発明の導電性粘着剤は、水を含有させる必要がないため、電極の使用中有るいは保存中に水の蒸発による導電性及び粘着性の変化がなく、従って電気的な性能に影響を与えることがない。また、水の蒸発を防止するための特殊な包装を必要としないため、導電性粘着剤を安価に提供し得る。さらに、金属粉末等を含有しないため、電気的なノイズの混入もほとんど認められない。また、粘着剤が天然の高分子材料を含んでいないため保存中等に微生物が繁殖することもなく、それらによる異臭や皮膚刺激も起こらない。本導電性粘着剤ポリマーの主構成モノマーは、そのホモポリマーが日本薬局方収載品でもあるビニルピロリドンであることから、生体に対する安全性は高い。特に、共重合体の共重合成分として（メタ）アクリル酸を5モル%～90モル%含有させ、共重合体をブレンドポリマー中に1重量%～30重量%含有させることにより、さらには、粘着剤中に弱塩基性有機カルボン酸塩を含有させることにより、導電性粘着剤の内部凝集力を大きくすることができる。よって、厚膜の粘着剤層を形成することができる共に、凝集力を上げるための補強材を特に必要としない。また、いわゆる糊割れ現象や糊残り現象が発生しない。従って、このような導電性粘着剤は、各種医療用機器に簡単にかつ有効に利用され得る。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵

C09J 139/06

H01B 1/20

識別記号

JDF

庁内整理番号

7242-4J

D 7244-5G

F I

技術表示箇所